

⑯ 日本国特許庁 (JP)  
⑰ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭57-38371

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 04 B 35/14  
35/18

識別記号  
厅内整理番号  
6375-4G  
6375-4G

⑮ 公開 昭和57年(1982)3月3日  
発明の数 1  
審査請求 有

(全 9 頁)

⑯ コーディエライト磁器組成物

⑰ 特 願 昭55-112846  
⑰ 出 願 昭55(1980)8月16日  
⑰ 発明者 佐野賛郎

名古屋市北区黒川本通り3丁目  
60番地

⑰ 出願人 工業技術院長  
⑰ 指定代理人 工業技術院名古屋工業技術試験  
所長

明細書

1. 発明の名称

コーディエライト質磁器組成物

2. 特許請求の範囲

1.  $MgO$  5~17重量%、 $Al_2O_3$  30~53重量%、 $SiO_2$  43~60重量%よりなる基礎成分1/00部に対し、焼成によつてランタン酸化物、セリウム酸化物となるもののうちから1種又は2種を選んで0.01~1.0部添加してなるコーディエライト質磁器組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は焼成が容易で、しかも低膨張性であるコーディエライト質磁器組成物に関する。

一般にコーディエライト ( $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ) は広い温度範囲に亘つて、大変低い熱膨張を示すものであり、急激な温度変化を与えた時の熱衝撃に対しすぐれた抵抗性をもつ。このためコーディエライト質磁器は、熱交換器のハニカム構造体をはじめ、カマ、ストーブ等の耐熱材料、耐熱面皿材料として広く利用されている。

(1)

本発明は上記  $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$  よりなるコーディエライト組成に対し、酸化ランタン、酸化セリウム、又はこれらを組合せて含有させることによつて、焼成を容易にし、しかも熱膨張係数を一層小さくすることができる。

すなわち、本発明コーディエライト質磁器は重量%にて  $MgO$  5~17%、 $Al_2O_3$  30~53%、 $SiO_2$  43~60%よりなる基本成分と、該基本成分1/00部に対し0.01~1.0部添加含有せたランタン酸化物、セリウム酸化物又はこれらの組合せからなる。

コーディエライトはその化学組成に近い配合物をバッチ内で焼成することにより得られるが、焼結しにくいものである。文献によれば、組成が緻密で吸水性のない良質なコーディエライト磁器を得るには、焼成温度の範囲を20°C以内程度に狭く保つことが必要であるとされている。しかし焼成温度の範囲を狭く保持するととは実施しにくい欠点がある。そこで、コーディエライトを得るための配合物中に、アルミナ、ジルコニア化合物

(2)

やチタン酸アルミニウム等を加えることにより、上記の欠点を解消している。これらの方法は低温で磁器が得られる利点を有する反面、熱膨張係数がコーディエライト本来の値より大きくなる欠点をもつた。

一般にはコーディエライト本来の熱膨張係数より小さい値を得るためにリチニーム系の添加剤が用いられているが、アルカリ性で耐火性に乏しく、高温における電気絶縁性が劣化してしまう。

本発明はコーディエライト組成に対し、希土類元素中現在最も低廉なランタン、セリウムの酸化物を単独又は二種組合わせて添加することにより、焼結が容易でしかも熱膨張係数を増大することなく、耐火性があり、高温の電気絶縁を低下させないコーディエライト質磁器が容易に得られる組成物についてであり、所望のコーディエライト質磁器が得られる。

コーディエライト磁器はその本来の焼結温度範囲が狭い欠点をカバーするため、現在ほとんどムライト質コーディエライトの組成にして用いられる

(3)

ことが多い。例えばコーディエライトの理論組成である  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  に対して  $2\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$  、  $2\text{MgO} \cdot 5.7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9.6\text{SiO}_2$  、  $2\text{MgO} \cdot 4.3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7.25\text{SiO}_2$  、  $2\text{MgO} \cdot 2.9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.8\text{SiO}_2$  等である。これらは耐熱性が向上し、機械的強度も大となる反面焼成温度が高くなり制御が困難となる。

本特許はこれらの調合組成に対しては焼結を容易にし、しかも熱膨張係数の増大を防止し、より膨張係数を小さくする効果がある。

ランタン、セリウムは酸化物以外に市販では金属、炭酸塩、塩化物、硝酸塩、シュガ酸塩、バストネサイト系セリウム研磨材、塩セル系セリウム研磨材、バストネサイト ( $\text{Ce}, \text{La} (\text{CO}_3)_F$ ) 等があり、これらは焼成によつていずれも酸化物となつて同様に使用できた。ただし塩化物等は水溶性であるため調合にはエタノール等を使用した。

次に本発明の実施例を説明する。

#### 実施例 /

第1表に示す化学成分の各原料を用意し、これ

(4)

らをコーディエライトの組成 ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) となるように混合する。本例では朝鮮カオリン(水ひ物) 6部、本山木節粘土(水ひ物) 10部、滑石(大石橋産) 2部、塩基性炭酸マグネシウム 5部を混合し、コーディエライト生調合物とした。

(5)

第1表 使用原料の化学成分(重量%)

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Ig. Loss
朝鮮カオリン (水ひき物)	45.87	0.08	38.01	0.61	0.67	0.22	0.39	0.50	13.99
本山木節粘土 (水ひき物)	51.31	0.91	30.71	1.28	0.42	0.22	0.81	0.25	14.13
滑石 (大石橋産)	59.76	—	0.29	0.06	0.24	3.286	—	—	6.24
塩基性炭酸 マグネシウム	0.05	—	0.05	—	0.21	4.206	—	0.02	56.43
金剛カオリン (水ひき物)	44.87	—	38.24	0.42	0.08	0.09	0.50	0.83	13.98
蛙目粘土 (水ひき物)	49.01	—	31.96	1.38	0.14	0.08	2.29	0.54	13.50
滑石	62.68	—	0.98	0.35	0.54	27.73	0.38	0.39	6.96
Mg(OH) <sub>2</sub>	0.04	—	—	0.09	0.67	6.530	—	—	31.98
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	0.02	—	6.51	0.01	—	—	—	0.29	34.60

(6)

また金剛カオリン 69.3%、蛙目粘土 0.8%、滑石 3.0%、Mg(OH)<sub>2</sub> 6.9% の 2MgO · 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 8SiO<sub>2</sub>、金剛カオリン 40.4%、蛙目粘土 40.4%、滑石 5.7%、Mg(OH)<sub>2</sub> 5.7%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O 2.8% の 2MgO · 5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 7SiO<sub>2</sub> の調合を行つた。

これらは 1300°C、1 hr、SiC 質発熱体電気炉で焼成してコーディエライトを合成し、機械乳鉢で約 20 メッシュ以下としたものをポットミル中で 24 hr 混式摩擦して基本試料とした。一方前記調合物のまま乾燥した生焼地調合物としての基本試料も準備した。

ランタン酸化物として La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (純度 99.99%)、セリウム酸化物として CeO<sub>2</sub> (純度 99.9%) を用いた。

これらは該基礎成分 100 部に対し 0.01 ~ 1.0 部添加して、ポットミル中で 24 hr 混合摩擦し、コーディエライト磁器組成物を得た。生調合物の場合は、その焼成減量のない状態物とした重量をもつて 100 部とした。

(7)

これらの粉末を 250 粒で加圧して直径 28 mm、厚さ約 3 mm の円板で成形し、SiC 質発熱体電気炉に入れ、所定の温度に 1 hr 焼成した。結果は第 2 表に示す。

(8)

第2表

試料 No.	基本成分(重量%) MgO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> (2MgO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5SiO <sub>2</sub> ) 合 成 物	添加物(重量部) La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	焼成温度範囲 (°C)	熱膨脹係数 (室温~960°C) ×10 <sup>-8</sup>
1		0	1300±5	1.9
2	*	0.01	*	*
3	*	0.25	1250~1280	—
4	*	0.5	1250~1300	1.7~1.8
5	*	0.75	1230~1280	—
6	*	1.0	1250~1300	1.7
7	*	1.5	*	*
8	*	2.0	1230~1300	*
9	*	2.5	*	*
10	*	5.0	*	2.0
11	*	7.5	*	2.0~2.1
12	*	10.0	1250~1300	2.1
13	*	15.0	1280~1300	2.5

(注) 吸水率を残すものにあつては焼成温度範囲はその下限より更に低くてもよい。

焼成温度範囲は吸水率0.02%以下を示す温度である。

次に CeO<sub>2</sub> の合成素地に対しての添加の結果を第3表に示す。(条件は第2表に同じ)

第3表

試料 No.	基準成分(重量%) MgO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	添加物(重量部) CeO <sub>2</sub>	焼成温度範囲 (°C)	熱膨張係数 (室温~960°C ×10 <sup>-6</sup> )
14	13.8 34.8 51.4 (2MgO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5SiO <sub>2</sub> ) 合 成 物	0.01	1300±5	1.9
15	*	0.25	1230~1290	1.7~1.8
16	*	1.0	1250~1280	*
17	*	1.5	1230~1290	*
18	*	5.0	1240~1300	1.8~1.9
19	*	10.0	1250~1300	1.9~2.0

第4表は種々の条件の場合の結果を示す。

第4表

試料 No.	基準成分(重量%) MgO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	添加物(重量部)	焼成温度範囲 (°C)	熱膨張係数 (室温~960°C ×10 <sup>-6</sup> )
20	9.2 35.3 55.6 (2MgO·3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5SiO <sub>2</sub> ) 合 成 物	0	1420±5	21
21	*	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.5	1280~1350	1.9
22	*	CeO <sub>2</sub> 1.5	1290~1340	20
23	*	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.75 CeO <sub>2</sub> 0.75	1280~1350	1.9
24	8.0 50.4 41.6 (2MgO·5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·7SiO <sub>2</sub> )	0	1400°C±5	3.0
25	*	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.75 CeO <sub>2</sub> 0.75	1300~1370	2.8
26	6.5 42.0 46.5 (2MgO·5.7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·9.6SiO <sub>2</sub> )	0	1420±5	3.5
27	*	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.75 CeO <sub>2</sub> 0.75	1330~1390	3.3
28	9.3 35.3 55.4 (2MgO·3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5SiO <sub>2</sub> 生調合)	0	1400°C±5	21
29	*	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.5	1250~1340	20
30	*	CeO <sub>2</sub> 1.5	1270~1350	20

## 実施例2

実施例1の  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{BiO}_3$  の合成コーディエライトに対し、合成ムライト ( $\text{BiO}_3$  26.05%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  71.06%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.72%、 $\text{CaO}$  0.33%、 $\text{MgO}$  0.13%、 $\text{K}_2\text{O}$  0.19%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0.45%、耐火度 SK 38番以上、室温～1000°Cの熱膨張率 0.455%) を添加した素地について同様の試験を行つた。結果を第5表に示す。

03

第5表

試料番号	基準調合(重量部)		添加物(重量部)	焼成温度範囲 (°C)	熱膨張係数 (室温～950°C ×10 <sup>-6</sup> )
	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{BiO}_3$	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BiO}_3$			
CM-5	95	5	$\text{La}_2\text{O}_3$ 0.75 $\text{CeO}_2$ 0.75	1280～1350	2.3
CM-10	90	10	*	1310～1370	*
CM-30	70	30	*	1350～1400	2.4

04

## 実施例 3

セリウムとして炭酸セリウム（信越化学製純度99.9%）とバストネサイト（カルフォルニア産、約50% CeO<sub>2</sub>含有、X線的に CeO<sub>2</sub>と CeLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F<sub>3</sub>の線が同定される）を使用し、実施例1の 2MgO・3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・8SiO<sub>2</sub> の調合から合成されたムライト質コーディエライト/100部に対し、同様にして夫々Q1部添加し、焼成温度範囲と熱膨張係数（室温～960°C）を求めた結果、無添加の焼成温度範囲/420°C±5°C、熱膨張係数  $2.1 \times 10^{-6}$  に対し、炭酸セリウムは/280～/370°C、 $1.9 \times 10^{-6}$ 、バストネサイトは/260～/320°C、 $1.8 \times 10^{-6}$  を示した。

## 実施例 4

各種の調合によるコーディエライト磁器組成物を実施例1に準じて調製して焼成試験体を作成した。結果を第6表に示す。

09

第6表

試料記号	使用原料	MgO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :8SiO <sub>2</sub> (モル比)	焼成温度 (°C)	添加物 (部)	吸水率 (%)	熱膨張係数 (室温～960°C $\times 10^{-6}$ )
BCr-1/1	カオリン石 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2:276:5.57	1350	0	8.1	2.1
*	*	*	1350	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20 CeO <sub>2</sub> 20	0.0	1.9
BCr-1/2	カオリン石 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 蛭目粘土	2:273:5.60	*	0	5.3	1.8
*	*	*	*	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.0 CeO <sub>2</sub> 1.0	0.0	1.7
BCr-1/3	カオリン石 Mg(OH) <sub>2</sub>	2:209:5.21	*	0	8.2	1.7
*	*	*	*	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0 CeO <sub>2</sub> 1.5	0.0	1.7
BCr-1/4	カオリン石 Mg(OH) <sub>2</sub> 蛭目粘土	2:298:8.05	*	0	13.2	2.0
*	*	*	*	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4.0 CeO <sub>2</sub> 20	0.0	1.9
CT-0	市販成品 (1社)	—	*	0	5.3	1.8
*	*	—	*	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4.0 CeO <sub>2</sub> 4.0	0.2	1.9
CT'-0	*	—	*	0	9.8	1.9
*	*	—	*	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20	0.0	1.8

09

## 実施例 5

特許請求の範囲に記載の  $MgO$  5～17重量%、  
 $Al_2O_3$  30～53重量%、 $SiO_2$  43～60重量%の範囲に入らぬ基礎成分はコーディエライト、ムライトの鉱物以外の鉱物が多くなり、耐熱性と熱膨張の安定化は望まれない。

一方添加するランタン、セリウムは酸化物に換算して0.01部より少ない場合又は10部より多い場合ともにほとんど焼成温度範囲の拡大と低膨張性に対する改善がみられない。一例を第7表に示す。

(17)

第7表

試 料 No.	基準成分 (重量%)			添加物 (重量部)	焼成温度範囲 (°C)	熱膨張係数 (室温～960°C $\times 10^{-6}$ )
	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>			
3.1	20.0	25.0	55.0	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1210±10	2.7
3.2	4.5	33.5	62.0	“	1300±10	3.5
3.3	5.0	53.0	42.0	“	1350±10	3.9

08

実施例 6

$2\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  であるムライト  
質コーディエライト生産地に  $\text{La}_2\text{O}_3$  / 5重量部  
と  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  3.0重量部添加したもの  
は焼成温度範囲 / 280 ~ / 370°C、熱膨張係数  
 $3.8 \times 10^{-6}$  (室温 ~ 960°C)、 $T_e$  値  
710°C を示した。

特許出願人 工業技術院長 石坂誠一

指定代理人 工業技術院名古屋工業技術試験所  
犬飼